

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-293444  
 (43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int. Cl. C23C 8/10  
 C23C 8/12  
 C23C 8/16  
 H01M 4/64  
 // H02K 5/00

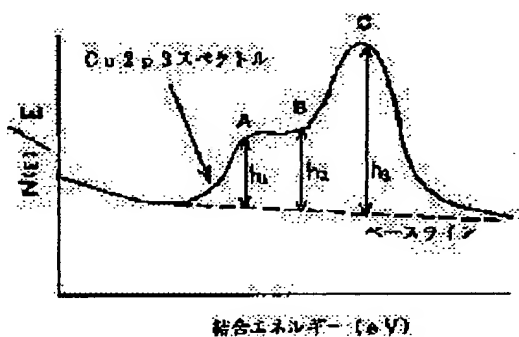
(21)Application number : 10-094764 (71)Applicant : KOBE STEEL LTD  
 (22)Date of filing : 07.04.1998 (72)Inventor : SATO FUMIHIRO

## (54) COPPER FOIL EXCELLENT IN ADHESION WITH COATING LAYER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide copper foil improved in adhesion between a coating obtd. by adding active material such as carbon into resin and intrinsically poor in affinity with the surface of copper foil and the surface of copper.

SOLUTION: In this copper foil used in such a manner that the surface of foil is provided with a coating layer, the surface of the copper foil is provided with a composite coating film contg. the hydroxide of copper and the oxide of copper, furthermore, the composite coating film has a compsn. in which, in the narrow region electronic spectrum of the Cu2p3 orbit in the case of being measured by X-ray electron spectroscopic analysis, when the length from the base line of the spectrum to the peak of the spectrum is defined as Cu2p3 bond energy value, Cu2p3 bond energy value A equivalent to Cu(OH)2, Cu2p3 bond energy value B equivalent to CuO and Cu2p3 bond energy value C equivalent to Cu2O satisfy the relative of  $A/(A+B+C) \geq 0.1$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-293444

(43) 公開日 平成11年(1999)10月28日

| (51) Int. CL <sup>6</sup> | 識別記号 | P I            |
|---------------------------|------|----------------|
| C 2 3 C                   | 8/10 | C 2 3 C 8/10   |
|                           | 8/12 | 8/12           |
|                           | 8/16 | 8/16           |
| H 0 1 M                   | 4/64 | H 0 1 M 4/64 A |
| // H 0 2 K                | 5/00 | H 0 2 K 5/00 B |
| 審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全7頁)  |      |                |

(21) 出願番号 特願平10-94764

(22) 出願日 平成10年(1998)4月7日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 佐藤 文博

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

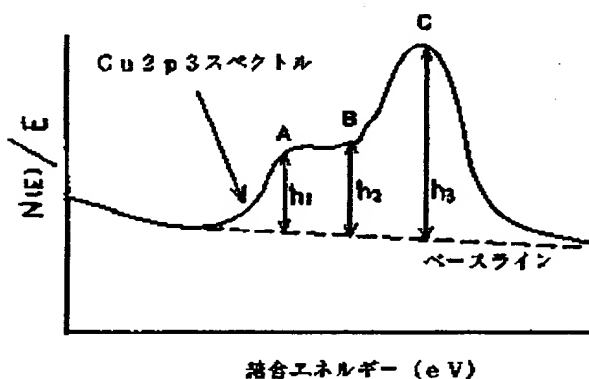
(74) 代理人 弁理士 明田 莞

(54) 【発明の名称】 コーティング層との密着性に優れた銅箔

(57) 【要約】

【課題】 炭素などの活物質に樹脂を加えたコーティングなどの、銅箔表面との親和力が元々乏しいコーティングと銅箔表面との密着性を向上させた銅箔を提供する。

【解決手段】 箔表面にコーティング層を設けて使用される銅箔において、銅箔表面に銅の水酸化物と銅の酸化物とを含む複合皮膜を有するとともに、この複合皮膜をX線光電子分光分析により測定した際の $Cu_{2p}$ 軌道の狭域光電子スペクトルにおいて、該スペクトルのベースラインからスペクトルピークまでの長さを $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値とした時、 $Cu(OH)_2$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値A、 $CuO$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値B、 $Cu_2O$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値Cが、 $A/(A+B+C) \geq 0.1$ の関係となる皮膜組成を有する銅箔とすることである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 箔表面にコーティング層を設けて使用される銅箔において、銅箔表面に銅の水酸化物と銅の酸化物とを含む複合皮膜を有するとともに、この複合皮膜をX線光電子分光分析により測定した際の $Cu_{2p}$ 軌道の狭域光電子スペクトルにおいて、該スペクトルのベースラインからスペクトルピークまでの長さを $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値とした時、 $Cu(OH)_2$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値A、 $CuO$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値B、 $Cu_2O$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値Cが、 $A/(A+B+C) \geq 0.1$ の関係となる皮膜組成を有することを特徴とするコーティング層との密着性に優れた銅箔。

【請求項2】 前記 $A/(A+B+C)$ が0.4以下である請求項1に記載のコーティング層との密着性に優れた銅箔。

【請求項3】 前記皮膜の厚さが20～2000オングストロームである請求項1または2に記載のコーティング層との密着性に優れた銅箔。

【請求項4】 前記コーティング層が電極活物質を含む請求項1乃至3のいずれか1項に記載のコーティング層との密着性に優れた銅箔。

【請求項5】 前記電極活物質が炭素粉を含む請求項4に記載のコーティング層との密着性に優れた銅箔。

【請求項6】 前記炭素粉が天然炭素である請求項5に記載のコーティング層との密着性に優れた銅箔。

【請求項7】 前記銅箔の用途が電池用である請求項1乃至6のいずれか1項に記載のコーティング層との密着性に優れた銅箔。

【請求項8】 前記銅箔の用途がリチウムイオン二次電池陰極用である請求項1乃至7のいずれか1項に記載のコーティング層との密着性に優れた銅箔。

【請求項9】 前記皮膜が、銅箔を空気乃至酸素と水分の存在下で、60～150℃の温度で3分以下加熱して得られるものである請求項1乃至8のいずれか1項に記載のコーティング層との密着性に優れた銅箔。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特にリチウムイオン二次電池陰極などに使用される、炭素や樹脂など、銅箔表面との親和力の低い物質をコーティングした銅箔に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 銅箔は、周知の通り、電池用など電気・電子分野で広く使用されている。今、電池として、リチウムイオン二次電池の場合を例にとると、この電池は、その陰極に炭素などを表面にコーティングした銅箔を使用している。より具体的には、人工的に製造された炭素や天然産の炭素などの電極活物質粉末に、PVDF等のフッ素系樹脂をバインダーとして加え、これらを有機溶剤で混練したものを銅箔表面にコーティングして用いてい

る。

【0003】 この炭素としては、人工的に製造された炭素よりは、天然産の炭素の方が陰極性能が高い。このために、リチウムイオン二次電池などの陰極としては、天然産の炭素の方の必要性が高い。

【0004】 しかし、炭素自体は銅などの金属表面との親和力が乏しく、また人工的に製造された炭素よりは、天然産の炭素の方がより親和力に乏しい。更に、前記炭素のバインダーとして加えるフッ素系樹脂も銅などの金属表面との親和力が乏しい。したがって、前記炭素などの電極活物質に樹脂を加えたコーティングは、総合的にも銅箔表面との親和力が乏しく、銅箔表面との密着性が低い。このため、このコーティング層を設けた銅箔を陰極用に巻回などの加工を施して使用した場合、あるいは施さなくても、銅箔表面からコーティング層が剥離、欠落して、初期に設定した陰極性能が出ないという問題がある。また、陰極としての耐久性や寿命にも問題がある。

【0005】 このため、この銅箔と炭素等の電極活物質と電極金属との密着性を向上させる技術が、従来から種々提案されている。この内、例えば、特開昭51-136535号、特開昭63-121263号、特開平06-140045号、特開平06-260168号、特開平07-192767号公報には、液体ホーニング加工、丸穴加工、エメリー紙で擦る、エッチングなどの適宜の手段により、電極金属の表面を粗面化乃至凹凸化して、電極活物質と電極金属との密着性を向上させる技術が提案されている。

【0006】 また、電池の電極分野や、電磁波シールド、フレキシブル印刷などで用いる銅箔表面の合成樹脂フィルムの銅箔との密着性を向上させる技術も提案されている。例えば、特開平06-212375号公報などには、銅箔を不活性ガス雰囲気下または真空中で180℃以上の温度で加熱処理して、銅箔表面に付着している圧延油を除去し、銅箔表面の水濡れ性を改善する技術が提案されている。特開平06-299384号公報などには、銅箔を石油系溶剤で洗浄して銅箔表面に付着している圧延油を除去し、銅箔表面の水濡れ性を改善する技術が提案されている。また、特開平07-201332号公報などには、銅箔表面にアゾール系誘導体とソルビタン系誘導体の皮膜を設けて、銅箔表面の水濡れ性を改善する技術が提案されている。

【0007】 更に、特開平07-109558号公報などには、銅箔を酸素の存在下において80℃以上の温度で加熱して、銅箔表面に100～1500オングストロームの厚さの酸化皮膜層を形成して、電池の電極分野や、電磁波シールド、フレキシブル印刷などで用いる銅箔表面の合成樹脂フィルムの、銅箔との密着性を向上させる技術も提案されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記特開昭51

-136535号公報などのように、電極金属の表面を粗面化乃至凹凸化する技術は、極く薄い厚みを有する銅箔表面を、電極活物質との密着性が実質的に向上するだけ粗面化乃至凹凸化する加工自体に困難や難しさがある。また、粗面化乃至凹凸化の程度が大きくなるほど、銅箔に対する他の要求特性として、特に折曲強度などの銅箔の使用強度を低下させ、却って電極としての耐久性や寿命を劣化させる。

【0009】また、前記特開平06-212375号公報などのように、銅箔を加熱乃至洗浄して、銅箔表面に付着している圧延油を除去し、銅箔表面の水濡れ性を改善する技術は、元々それなりの接着力を有する樹脂フィルムとの密着性の向上には、それを妨害していた圧延油を除くために効果があるかもしれない。しかし、本発明が特に問題とする炭素などの活物質に樹脂を加えたコーティングなどの、銅箔表面との親和力が元々乏しいコーティングに対しては、前記銅箔表面に付着している圧延油を除去し、銅箔表面の水濡れ性を改善した程度では、銅箔表面との密着性を向上させることはできない。

【0010】更に、本発明者らは、前記特開平07-109558号公報などのように、箔を炭素の存在下において80℃以上の温度で加熱して、銅箔表面に100～1500オングストロームの厚さの酸化皮膜層を形成する方法では、この従来技術が対象とする合成樹脂フィルムよりも、更に銅箔表面との親和力が乏しく、銅箔表面との密着性が低い、炭素などの電極活物質に樹脂を加えたコーティングには効果が出ないことを知見した。即ち、銅箔に前記酸化皮膜層を形成し、炭素などの電極活物質に樹脂を加えたコーティング層を設けた銅箔を陰極用に巻回などの加工を施して使用した場合、銅箔表面からコーティング層が剥離、欠落する問題が生じた。

【0011】本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、炭素などの活物質に樹脂を加えたコーティングなどの、銅箔表面との親和力が元々乏しいコーティングと銅箔表面との密着性を向上させた銅箔を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明コーティング層との密着性に優れた銅箔の要旨は、箔表面にコーティング層を設けて使用される銅箔において、銅箔表面に銅の水酸化物と銅の酸化物とを含む複合皮膜を有するとともに、この複合皮膜をX線光電子分光分析により測定した際の $Cu_{2p}$ 軌道の狭域光電子スペクトルにおいて、該スペクトルのベースラインからスペクトルピークまでの長さを $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値とした時、 $Cu(OH)_2$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値A、 $Cu_2O$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値B、 $Cu_2O$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値Cが、 $A/(A+B+C) \geq 0.1$ の関係となる皮膜組成を有することである。

【0013】本発明者は、極性の高い銅の水酸化物、即

ち $Cu(OH)_2$ を銅の酸化物皮膜中に特定量存在させることにより、炭素などの電極活物質や樹脂などの、銅箔表面との親和力の乏しいコーティング層の、銅箔表面との密着性の改善が著しく図れることを知見した。そして、この効果は、銅箔表面の酸化物皮膜中に銅の水酸化物が特定量未満乃至銅の水酸化物を含まない、銅の酸化物のみの皮膜では得られない効果であることも確認した。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明における銅箔の各要件の意義について、以下に説明する。

【0015】本発明において、銅箔にコーティングされる物質の種類は、特に銅箔表面との親和力が乏しいコーティングを対象とし、①電池の陰極として、人工的に製造された炭素や天然産の炭素などの炭素などの電極活物質粉末に、PVDF等のフッ素系樹脂をバインダーとして加えたコーティング層や、②電磁波シールド、フレキシブル印刷用の合成樹脂フィルムなどコーティング層などが例示される。

【0016】また、本発明で達成すべきコーティング層の銅箔との密着性とは、前記①の用途では、電池の陰極としてコーティング層を設けた銅箔を、陰極用に巻回などの加工を施して使用した場合、あるいは施さなくても、銅箔表面から前記炭素などが剥離、欠落しないレベルである。即ち、このレベルの密着性向上が達成できた場合、前記②の炭素よりも銅箔表面との親和力が比較的高い前記電磁波シールド、フレキシブル印刷用の合成樹脂フィルムなどの密着性の向上は必然的に達成される。

【0017】このレベルの密着性を達成するために、本発明では、銅箔表面に銅の水酸化物と銅の酸化物とを含む皮膜を設けるとともに、この皮膜をX線光電子分光分析により測定した際の $Cu_{2p}$ 軌道の狭域光電子スペクトルが、該スペクトルのベースラインからスペクトルピークまでの長さを $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値とした時、 $Cu(OH)_2$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値A、 $Cu_2O$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値B、 $Cu_2O$ に相当する $Cu_{2p}$ 結合エネルギー値Cが、 $A/(A+B+C) \geq 0.1$ の関係となる皮膜組成とする。

【0018】銅の水酸化物、即ち $Cu(OH)_2$ は、銅の酸化物に比して極性が高く、銅の酸化物皮膜中に銅の水酸化物を一定量存在させることにより、炭素などの電極活物質や樹脂などの、銅箔表面との親和力の乏しいコーティング層の、銅箔表面との密着性の改善が著しく図れる。

【0019】この薄膜中における銅の水酸化物、即ち $Cu(OH)_2$ や、銅の酸化物、即ち $Cu_2O$ や $Cu_3O_2$ は、X線光電子分光法(X-Ray Photoelectron Spectroscopy:XPS法、あるいはエスカ(ESCA)とも言う)により定量的に測定が可能である。XPS法により銅箔表面の皮膜にX線を照射すると、光電効果により光電子が放出される。この光電子の運動エネルギーは、入射X線のエネルギーと、電子の皮膜内での結合エネルギーの差になる。そこで、光電子

の運動エネルギーを測定することにより、結合エネルギーが求められる。一方、結合エネルギーは原子の結合状態により化学的にシフトするので、この結合エネルギーの特定の光電子スペクトル（銅の水酸化物や銅の酸化物のスペクトル）である、 $Cu_{2p}$  軌道の狭域光電子スペクトルを測定することにより銅の水酸化物や銅の酸化物が定量できる。より具体的には、 $Cu_{2p}$  軌道の狭域光電子スペクトルのベースラインからスペクトルピークまでの長さを $Cu_{2p}$  結合エネルギー値とし、 $Cu(OH)_2$  に相当する $Cu_{2p}$  結合エネルギー値(A)、 $CuO$  に相当する $Cu_{2p}$  結合エネルギー値(B)、 $Cu_2O$  に相当する $Cu_{2p}$  結合エネルギー値(C)を測定することにより、前記A/(A+B+C)が求められる。

【0020】図1に、本発明の銅の水酸化物と銅の酸化物の複合皮膜の $Cu_{2p}$  軌道の狭域光電子スペクトルを測定した例を示す。図1において、Aが $Cu(OH)_2$  に相当する $Cu_{2p}$  結合エネルギー値、Bが $CuO$  に相当する $Cu_{2p}$  結合エネルギー値、Cが $Cu_2O$  に相当する $Cu_{2p}$  結合エネルギー値であり、各々の $Cu_{2p}$  軌道の狭域光電子スペクトルのベースラインからスペクトルピークまでの長さ $h_1$ 、 $h_2$ 、 $h_3$ を結合エネルギー値（銅の水酸化物と銅の酸化物の複合皮膜中の存在量）とする。

【0021】これら $Cu(OH)_2$ 、 $CuO$ 、 $Cu_2O$ に各々相当する $Cu_{2p}$  結合エネルギーのスペクトルピークは、 $Cu(OH)_2$ : 935.1 eV、 $CuO$ : 933.7 eV、 $Cu_2O$ : 932 eVの部分に代表的に発現するが、測定機器や条件によって多少変化するため、この値に拘泥せず、測定機器に付随した標準値により適宜補正することが好ましい。また、光電子の運動エネルギーを正確に測定するためには、X線の固有幅が小さいために通常用いられるAlK $\alpha$ やMgK $\alpha$ が望ましく、エネルギー分析器としては静電半球型のものが良い。

【0022】本発明における、銅箔表面の銅の水酸化物と銅の酸化物との複合皮膜において、前記A/(A+B+C)が0.1未満である場合、複合皮膜中の銅の水酸化物の量乃至割合が少なすぎ、酸化物のみの皮膜と大差ない組成となる。この結果、特に銅箔表面との親和力が低い、炭素などの電極活物質に樹脂を加えたコーティング層の銅箔との密着性向上を達成することができない。したがって、電池の陰極として炭素などのコーティング層を設けた銅箔を、陰極用に巻回などの加工を施して使用した場合、あるいは施さなくても、銅箔表面から前記炭素などが剥離、欠落して、初期に設定した陰極性能が出ず、また、陰極としての耐久性や寿命も低下することになる。

【0023】一方、前記A/(A+B+C)が0.4を越えると、複合皮膜中の銅の水酸化物の割合が多すぎて、却って炭素などの電極活物質に樹脂を加えたコーティング層の銅箔との密着性を低下させる場合がある。また、後述する通り、複合皮膜中の銅の水酸化物の割合をこれ以上

高くすることには、複合皮膜形成方法の制約があるとともに、経済的でもない。したがって、好ましくは、前記A/(A+B+C)は0.4以下とする。

【0024】なお、前記特開平07-109558号公報などのように、箔を酸素の存在下において80℃以上の温度で加熱して、銅箔表面に100～1500オングストロームの厚さの酸化皮膜層を形成する方法では、加熱処理条件が100℃までは1～25時間、100～200℃では5～50分などと、比較的高温で長時間の加熱を行っている。このため、得られる酸化皮膜層は、必然的に銅の酸化物のみ乃至銅の水酸化物が少なすぎる組成となる。このため、本発明における前記A/(A+B+C)が、必然的に0.1未満の酸化皮膜しか得られない。

【0025】このため、前記従来技術が対象とする合成樹脂フィルムに対する銅箔の密着性は改善されるかもしれないが、この合成樹脂フィルムよりも銅箔表面との親和力が乏しく、銅箔表面との密着性が低い、炭素などの電極活物質に樹脂を加えたコーティングとの密着性改善の効果は出ない。即ち、銅箔に前記酸化皮膜層を形成し、炭素などの電極活物質に樹脂を加えたコーティング層を設けた銅箔を陰極用に巻回などの加工を施して使用した場合、銅箔表面からコーティング層が剥離、欠落する問題が生じる。

【0026】本発明における、銅箔表面の前記A/(A+B+C)が0.1以上の、銅の水酸化物と銅の酸化物との複合皮膜を得る方法としては、①銅箔を大気中などの空気乃至酸素と水分の存在下で加熱する方法、②硫酸水溶液に浸漬処理後、大気中で加熱酸化する方法、③加湿大気中や飽和水蒸気中で加熱酸化する方法、④NaOHなどのアルカリ水溶液に浸漬する方法、⑤硝酸ソーダなどの中性水溶液に浸漬する方法、等が適宜選択される。この内、④や⑤などの浸漬方法は、銅箔製造コストの面で、加熱する方法に比して有利である。なお、硫酸などの酸水溶液に浸漬する乃至大気中に銅箔を放置して自然酸化させるのみの処理では、本発明複合皮膜は得にくい。

【0027】また、前記①～⑤などの加熱酸化により複合皮膜を形成する際には、好ましくは、60～150℃の温度で3分以下の加熱時間とする。この加熱条件は、通常の銅箔の酸化条件（酸化皮膜形成条件）に比して、比較的低い加熱温度と比較的短い加熱時間とすべきである。前記好ましい加熱条件よりも加熱温度が高いおよび加熱時間が長いと、皮膜中の銅の酸化物の割合が高くなるとともに、銅の水酸化物の割合が低くなって、前記A/(A+B+C)が0.1以上を満足することができない。一方、前記好ましい加熱条件よりも加熱温度があまり低い乃至加熱時間が短いと、複合皮膜自体の形成が困難となる可能性がある。

【0028】しかし、いずれの方法をとるにせよ、温度や時間などの基本的な条件を同じとしても、他の具体的な条件によって、銅箔表面に生成する銅の水酸化物と銅

の酸化物との複合皮膜の、前記A/(A+B+C)が異なってくる場合があり、本発明要件を外れる場合があるので、前記A/(A+B+C)が0.1以上となるように、具体的な処理条件を選択する必要がある。

【0029】また、本発明における複合皮膜を形成すべき銅箔に圧延油等が付着している場合など、複合皮膜を形成する前には、必要により公知の脱脂や洗浄方法などの前処理を行う。

【0030】なお、因みに、前記特開平07-109558号公報では、その実施例において、箔を大気中などの空気乃至酸素と水分の存在下で加熱しているものの、元々酸化皮膜層を形成する目的で、その実施例の加熱条件は、80℃×2時間、100℃×10時間、150℃×5分、200℃×5分、300℃×30秒と、加熱温度が高い乃至加熱時間が長く、皮膜中の銅の酸化物の割合が高くなるとともに、銅の水酸化物の割合が低くなって、前記A/(A+B+C)が0.1以上を満足することができない。

【0031】また、本発明における銅箔表面の銅の水酸化物と銅の酸化物との複合皮膜の膜厚は、20~2000オングストロームの厚さとするのが好ましい。膜厚が20オングストローム未満では、コーティング層の銅箔表面との密着性向上効果が低くなる。一方、前記好ましい加熱条件の範囲では、2000オングストローム(A)を越える膜厚の皮膜を形成すること自体が難しく、またこれ以上膜厚を厚くしても密着性の向上効果に変わり無く、逆に電気抵抗が大きくなる乃至皮膜自体の箔表面との密着性が低下するなどの問題を生じる可能性がある。

【0032】本発明に用いる銅箔の種類は、用途によって適宜選択され公知の銅箔が適宜使用される。例えば、リチウムイオン二次電池陰極用には、銅箔として、他に曲げ性などの特性が必要であるため、タフピッチ銅、電解銅などを使用することが好ましい。

#### 【0033】

【実施例1】次に、本発明成形方法の実施例を説明する。冷間圧延によって得た、15μm厚みのタフピッチ銅箔から、幅が5cmで長さが7cmの長方形の銅箔試験片を製作した。この銅箔試験片を、市販の炭化水素系有機溶剤で洗浄して圧延油などの汚れを除去し、表1に示す条件にて加熱処理を行い、種々の複合皮膜を銅箔表面に設けた密着性評価用試験片とした。

【0034】そして、これら密着性評価用試験片の皮膜最表面組成を、X線光電子分光分析により測定し、Cu<sub>2</sub>p軌道の狭域光電子スペクトルを求め、該スペクトルのベースラインからスペクトルピークまでの長さをCu<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>結合エネルギー値として、Cu(OH)<sub>2</sub>に相当するCu<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>結合エネルギー値をA、Cu<sub>2</sub>Oに相当するCu<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>結合エネルギー値をB、Cu<sub>2</sub>Oに相当するCu<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>結合エネルギー値をCとして求め、A/(A+B+C)を算出した。この結果も表1に示す。なお、X線光電子分光分析の測定は、パーキン・エルマー社製のPHI 5400MCを使用し、X線源とし

てMg Kα(400W)分析エリア1.1mmφ、検出器と試料面のなす角45°にて行った。

【0035】また、市販のリチウムイオン二次電池陰極用炭素(天然黒鉛、サイズ:10~40μm)を、バインダーとして市販のPVDF樹脂と、炭素:PVDF=9:1(wt比)を混合して、溶剤である市販のN-メチルピロリドンに更に混ぜて混練した。そしてこの混練液をバーコーターにて、0.02g/1.69cm<sup>2</sup>(乾燥後重量)の量を密着性評価用試験片表面に塗り、130℃で3分間乾燥して、コーティング箔を得た。なお、表1の発明例No.15のみは人工炭素を同じ条件で付着させた。

【0036】そして、リチウムイオン二次電池陰極用途に要求される密着性のレベルを模擬して、このコーティング箔のコーティング表面にセロハンテープを貼りつけた後、テープ上よりテフロンロールで圧着したのち、テープを剥離した。コーティングと銅箔表面の密着性評価は、テープを剥離した領域内において、単位面積(13×13mm=1.69cm<sup>2</sup>)当たりの炭素残量(テープにて剥離せず銅箔表面に残留している炭素量)を測定した。この試験は、各々の例について10サンプルを行い、これらの銅箔表面の炭素残量の平均が0.002g以上のものを◎、0.001~0.002gのものを○、0.001g未満のものを×として評価した。これらの結果も表1に示す。なお本剥離試験は、リチウムイオン二次電池陰極用途の実際の使用中の剥離性のレベルに比較して、約10倍厳しい条件であるため、通常では付着した炭素の概ね90%以上(0.018g/1.69cm<sup>2</sup>以上)が剥離する。したがって、銅箔表面の炭素残量の平均が0.002g以上であれば、炭素の耐剥離性(密着性)が非常に優れていると言える。

【0037】表1から分かる通り、前記A/(A+B+C)が0.1以上を満足する発明例No.1~8、15は、炭素残量が多く、密着性が良いのに対し、前記A/(A+B+C)が0.1未満である比較例No.9~12、中でも前記A/(A+B+C)の下限値に近い比較例No.13、14は炭素残量が少なく密着性が劣る。また、発明例同士の比較において、前記A/(A+B+C)が比較的小さい発明例No.3、あるいは前記A/(A+B+C)が大きい発明例No.9は、他の発明例に比して密着性のレベルが低くなっている。したがって、これらの事実から、本発明要件の臨界的な意義や好ましい条件の意義が裏付けられる。

【0038】また、表1の結果から、複合皮膜の形成方法について、銅箔をNaOHなどのアルカリ水溶液に浸漬する方法(発明例No.1)、銅箔を大気中などの空気乃至酸素と水分の存在下で加熱する方法(発明例No.4、5、6)、銅箔を硫酸水溶液に浸漬処理後、大気中で加熱酸化する方法(発明例No.2)、銅箔を加湿大気中や飽和水蒸気中で加熱酸化する方法(発明例No.7、8)では、前記A/(A+B+C)が0.1以上を満足する複合皮膜が比較的で

【0039】これに対し、銅箔を硝酸ソーダなどの中性

水溶液に浸漬する方法（発明例No.3）では、前記A/（A+B+C）が他の方法による発明例に比して低く、本発明複合皮膜が得にくいことが分かる。また、硫酸などの酸水溶液に浸漬する方法（比較例No.11）、あるいは大気中に銅箔を放置して自然酸化させるのみの処理（比較例No.10）では、本発明複合皮膜は得られないことが分かる。更に、同じく銅箔を大気中で加熱する方法でも、加\*

\* 熱温度が低い乃至加熱時間が短すぎる比較例No.13、14や、逆に加熱温度が高い乃至加熱時間が長すぎる比較例No.15でも本発明複合皮膜が得られておらず、加熱酸化にて本発明複合皮膜を得るためには、最適条件を選択する必要があることが分かる。

【0040】

【表1】

| 略号 | 区分  | 銅箔の皮膜形成処理方法<br>(条件)                            | 膜厚<br>Å | 皮膜組成<br>A/(A+B+C) | 密着性<br>評価 |
|----|-----|--|---------|-------------------|-----------|
| 1  | 発明例 | NaOH7%水溶液に浸漬<br>(pH11.5, 70℃×2分)               | 40      | 0.236             | ◎         |
| 2  | 発明例 | 硫酸水溶液に浸漬→大気中加熱酸化<br>(20%, 室温, 200秒) (100℃×20秒) | 50      | 0.2               | ◎         |
| 3  | 発明例 | 硝酸/タ中性水溶液に浸漬<br>(pH 7.2, 60℃×1分)               | 53      | 0.158             | ○         |
| 4  | 発明例 | 大気中加熱酸化 (100℃×1分)                              | 52      | 0.244             | ◎         |
| 5  | 発明例 | 大気中加熱酸化 (100℃×3分)                              | 55      | 0.285             | ◎         |
| 6  | 発明例 | 大気中加熱酸化 (140℃×20秒)                             | 57      | 0.237             | ◎         |
| 7  | 発明例 | 加湿大気中加熱酸化<br>(85%RH, 100℃×10秒)                 | 62      | 0.229             | ◎         |
| 8  | 発明例 | 飽和水蒸気中加熱酸化 (60℃×20秒)                           | 90      | 0.205             | ◎         |
| 9  | 発明例 | 飽和水蒸気中加熱酸化 (90℃×5分)                            | 150     | 0.357             | ○         |
| 10 | 比較例 | 無し (大気中に放置 10日)                                | 35      | 0.098             | ×         |
| 11 | 比較例 | 硫酸水溶液に浸漬 20%, 室温, 200秒)                        | 30      | 0.055             | ×         |
| 12 | 比較例 | 大気中加熱酸化 (60℃×30秒)                              | 45      | 0.089             | ×         |
| 13 | 比較例 | 大気中加熱酸化 (80℃×10秒)                              | 50      | 0.096             | ×         |
| 14 | 比較例 | 大気中加熱酸化 (140℃×5分)                              | 200     | 0.097             | ×         |
| 15 | 発明例 | 大気中加熱酸化 (100℃×1分)                              | 52      | 0.158             | ◎         |

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、炭素などの活物質に樹脂を加えたコーティングなどの、銅箔表面との親和力が元々乏しいコーティングと銅箔表面との密着性を向上させた銅箔を提供することができる。銅箔との親和力が乏しいコーティングを施した銅箔の用途を広げることができる点で、多大な工業的価値を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明銅箔表面の皮膜のX線光電子分光分析に

より測定した際の $Cu_{2p_{3/2}}$ 軌道の狭域光電子スペクトルの一例を示す説明図である。

【符号の説明】

A ---  $Cu(OH)_2$  に相当する $Cu_{2p_{3/2}}$  結合エネルギー値

B ---  $CuO$  に相当する $Cu_{2p_{3/2}}$  結合エネルギー値

C ---  $Cu_2O$  に相当する $Cu_{2p_{3/2}}$  結合エネルギー値

$h_{\nu_1}$ ,  $h_{\nu_2}$ ,  $h_{\nu_3}$  ---  $Cu_{2p_{3/2}}$  軌道の狭域光電子スペクトルのベースラインからスペクトルピークまでの長さ

【図1】

